

Japanese Patent Application Laid-Open No. 6024/1974

(JP-49-6024A)

What is claimed:

- 5 A process for bonding a nylon to a polyurethane elastomer, which comprises treating a nylon with formaldehyde so that the amount of said formaldehyde bonded to said nylon becomes within the range of 0.1% by weight to 15% by weight relative to said nylon, and bringing the
- 10 treated nylon into contact with a uncrosslinked polyurethane elastomer to crosslink said polyurethane elastomer.



特 許 願

(2,000円)

昭和47年5月10日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発 明 の 名 称 ポリウレタンエラストマーとナイロンの接着法

2. 発 明 者

住 所 (居所) 東京都東村山市厚多町2-785

氏 名 松 永 弘 (外3名)

3. 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋1丁目1番地の1

(527)ブリヂストンタイヤ株式会社
氏 名 代表取締役 石 橋 幹 一 郎

4. 代 理 人

郵便番号 100

東京都千代田区丸の内3の2の3・富士ビル510号室

弁護士 岡 部 正 夫 (外2名)

電話 (212) 8896 (代表) ~ 8898

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通
(2) 願書副本 1 通
(3) 図 面 1 通
47 045337

特 許 庁
47. 5. 10

方 式 査



① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-6024

⑬公開日 昭49.(1974)1 19

⑭特願昭 47-45337

⑯出願日 昭47.(1972)5.10

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7102 48
6363 37

24 J01
25(9)B22

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリウレタンエラストマーとナイロンの
接着法

2. 特許請求の範囲

ナイロンをホルムアルデヒドの結合量がナイロンに対して0.1重量%より15重量%の範囲内になるようにホルムアルデヒドにて処理をした後、未架橋ポリウレタンエラストマーと接触せしめ、該ポリウレタンエラストマーを架橋させることからなるナイロンとポリウレタンエラストマーの接着法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はポリウレタンエラストマーとナイロンとの接着方法に関するもので、更に詳しくはナイロンの長繊維、短繊維、コード、モノフィラメント、フィルム或は樟板等のある形状を有するものと架橋可能なポリウレタンエラストマーとの優れた接着方法に関するも

のである。

これまでポリウレタンエラストマーとナイロンとの接着において、強力な接着を得る方法は存在しなかった。

本発明の目的はポリウレタンエラストマーとナイロンとの強力な接着方法を提供することである。

本発明はナイロンをホルムアルデヒドで処理した後架橋剤を混合した未架橋状態のポリウレタンエラストマーと接触させ、ポリウレタンエラストマーを架橋させることによつて、ナイロンとポリウレタンエラストマーを強力に接着する方法である。

ここでナイロンと呼ぶ物質はアミド結合を有する線状高分子を指すのであつて、アミド結合間の骨格炭素原子の数により種々のナイロンがあり、ナイロンという名前はこれらの物質の総称として使用されている。例えばポリカプロラクタムであるところの6ナイロン、ポリヘキサアジバミドである66ナイロンは

工業的に製造販売されている代表的のナイロンであり、一般に補強用材料、機械材料、あるいは衣料として広く使用されている。他にポリピロリドンである4ナイロン、ポリノナミドである9ナイロン、ポリウンデカミドの11ナイロン等多種のナイロンがある。

有用なポリウレタンエラストマーは一般に可撓性を有する長鎖状のポリグリコールとポリイソシアネートの反応生成物であるプレポリマージアミン等の架橋剤で架橋あるいは鎖長を延長して得られるエラストマーである。

一般に線状ポリグリコールは線状のポリエステルかポリエーテルである。また多孔質でないエラストマーを得るには酸価の低い、好ましくは1.0以下の酸価を有するポリエステルあるいはポリエーテルが良い。しかし本発明に於ては、酸価は50程度まで許容し得る。

ポリエステルあるいはポリエーテルの分子量は少なくとも500以上であり、1000以上が望ましい。

ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ピトリレンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート等である。イソシアネート基-NCOの数とグリコールの水酸基-OHの数の比をRとすると、

$$R = \frac{\text{—NCO の数}}{\text{—OH の数}}$$

にて表わされ、Rは一般に $1 < R \leq 2$ の間にとるのが普通である。理論上では $1 < R < 2$ の時延長された鎖の両末端には—NCOがつくことになっており、 $R = 2$ の時は延長されずに両端に—NCOがつくことになる。延長されたポリウレタンジイソシアネート即ちプレポリマーは水、グリコールジアミン等で架橋される。そのほかヘキサントリオール、ジクロロベンチジン等の多官能性物質も場合により用いられる。プレポリマーと架橋剤のモル

分子量の著しく高いポリエステルあるいはポリエーテルを得ることは経済上高価なものになり不利であるので、3000または4000以下の分子量のグリコールを使用する場合が最も多い。しかし本発明に於てはグリコールの分子量は重要な制約にはならない。一般に好適に使用されているポリエステルは例えば6.7モルのエチレングリコール、3.3モルのプロピレングリコール、8.4モルのアジピン酸の反応生成物である。ポリエーテルとして好適に用いられているのはポリ(エチレン-プロピレン)エーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等で、ポリネオペンチレンエーテルグリコール、ポリペンタメチレンエーテルグリコール等も用いられる。

ポリイソシアネートには有機ジイソシアネート化合物が用いられ、代表的なジイソシアネートはトリレン-2,4-ジイソシアネート、P, P'-ジイソシアネートジフェニルメタン、

比は広い範囲にとる事が出来るが、架橋剤が一官能性の場合にはプレポリマー1モルに対し、架橋剤を0.8~1.2モルの範囲で用うるのが一般的方法である。

本発明者はナイロンをホルムアルデヒドで処理するとアミド結合の水素原子が引抜かれて、オキシメチル化され、ここに生成したオキシメチル基がポリウレタンエラストマーとの結合に於て最も重要な役割を果すことを実験の結果知ることが出来た。

ホルムアルデヒドで処理する時にアルコール類が共存すればナイロンはアルコキシメチル化される。例えばメチルアルコールが共存すればナイロンはメトキシメチル化される。この様にアルコキシメチル化されたナイロンはポリウレタンエラストマーとは強力に接着することはない。従つてアルコキシメチル基の生成を出来るだけ抑制するための配慮が必要である。

ナイロンを気相中のホルムアルデヒドで処

理することも可能であるが、工業的に最も実施容易な方法はホルムアルデヒドの水溶液すなわちホルマリンで処理する方法である。ホルマリンの安定剤として加えるメチルアルコールは出来るだけ少量であることが前述の理由から好ましい。出来ればパラホルムアルデヒドを水中で加水分解して得られるホルムアルデヒドの水溶液が好ましい。

ナイロンをホルマリンで処理し、オキシメチル化の際の条件に関し更に詳しく述べる。

オキシメチル化には触媒として酸性物質を用いるのが好ましいが、特に塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸が好ましく、その量は P_H が2.0以下好ましくは1.0以下になる様に調整する。反応温度については低すぎるときは反応時間が長くなり、高すぎるときは反応を制御することが出来なくなるので、20℃より80℃の範囲内好ましくは40℃より70℃の範囲内、更に好ましくは50℃より65℃の範囲内に保つことがよい。ホルムアルデヒドの濃

ることである。ホルムアルデヒドの結合量が少い場合は接着力が小さく、又多すぎるとはナイロンの引張強度が低下し、且つ収縮が大きくなり好ましくない。

本発明の方法はセルローズ系、ポリビニールアルコール系、繊維やフィルム等にも適用出来る。

以下実施例によつて説明する。

実施例 1.

還流冷却管および温度計を付したセバラブルフラスコを用いて、6ナイロン1260D/2タイヤコード15gを市販ホルマリン(37%)150g、35.5%塩酸1.5gの混合液中に浸漬し、液の P_H を約1.0に保ちつつ60℃にて3時間オキシメチル化反応を行つた。この処理後、ナイロンに結合したホルムアルデヒド量を分析測定したところ3.5重量%であり、比重は未処理コードの1.1458より1.1567に増加した。

処理ナイロンコードを未架橋状態のポリウ

度は10%より50%の範囲内、好ましくは30%より45%の範囲内に調整するときは効果的であり、且つ実施容易である。

濃度が高すぎる場合はホルムアルデヒドの分圧が高くなり、通常の装置には不適當である。又低すぎる場合はオキシメチル化に長時間を要し好ましくない。反応時間については、ホルムアルデヒドの濃度が35%の場合1時間より4時間の範囲で充分である。

反応の状況はナイロンに対するホルムアルデヒドの結合量により知ることが出来る。ホルムアルデヒドの結合量は重量変化及び分析によつて求めることが出来るが、反応の進行と共にナイロンの比重が増加するので比重を測定することによつても知ることができる。

本発明において結合ホルムアルデヒドの量はナイロンに対し0.1重量%より15重量%の範囲内にあることが望ましく、好ましくは0.5重量%より10重量%の範囲内、更に好ましくは1.0重量%より5.0重量%の範囲内にあ

レタンエラストマーの表面近くに埋め込み100℃にて3時間加熱架橋した。こゝに使用したポリウレタンエラストマーの組成は次の通りである。

プレポリマー：アジブレンL-100 100g
架橋剤：0-ジクロロベンチジン 14g
こゝでアジブレンL-100はデュポン・ドニモアス社の製品でイソシアネートを末端とするプレポリマーであり次の性質をもっている。

イソシアネート含量	4.0~4.5重量%
平均分子量	約2000
粘度(30℃)	16000~19000 C.P.S
比重	1.07

上記方法により得られた試料と未処理コードとポリウレタンエラストマーとより同架橋条件にて作製した試料につき、ナイロンコードとポリウレタンエラストマーの接着力を比較した。接着力は各試料につき1本のコードを30cm/分のスピードでポリウレタンエラスト

マーより剝離する時要する力にてあらわす。
結果は下記の通りであつた。

処理コード 2.7 kg
未処理コード 1.3 kg

実施例 2

1260^D/2 の 66 ナイロントイヤコードにつ
き実施例 1 と同一条件にて処理した結果接
着力は次の通りであつた。

処理コード 2.8 kg
未処理コード 1.3 kg

実施例 3

厚さ 0.5 mm の 6 ナイロン、66 ナイロン、11 ナイ
ロン、12 ナイロンの 4 種のナイロンフィルムに
つき、実施例 1 と同様の処理を行ない、接着
力を試験した。試験方法はポリウレタンエラス
トマーとナイロンフィルムの二層からなる巾 25
mm の短冊型の試料をつくりナイロンフィルム
をポリウレタンエラストマーより 30 cm/分
のスピードで剝離し、それに要する力を測定
した。結果は次の通りで全て接着力が大きく

ナイロンフィルムの方が破壊した。

	処理フィルム	未処理フィルム
6 ナイロン	2.6 kg 以上	3.0 kg
66 ナイロン	2.7 kg 以上	3.5 kg
11 ナイロン	3.0 kg 以上	4.0 kg
12 ナイロン	3.2 kg 以上	4.0 kg

以上の結果より本発明による処理コードは
接着力が極めて優れていることがわかる。

出願人：ブリヂストンタイヤ株式会社

代理人：岡 部 正 夫
同：安 井 幸 一
同：栗 林 貢

- (3) 委任状 1 通
(4) 出願審査請求書 1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 東京都西多摩郡秋多町三宮 1562-34
氏名 本 田 勇 男

住所 東京都東村山市恩多町 2-864-1
氏名 金 子 留 夫

住所 東京都東村山市恩多町 2-864-1
氏名 鈴木 義 寛

(2) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内 3-2-3 富士ビル 510 号室
電話 (212) 8896 ~ 8898

氏名 (6655) 弁理士 安 井 幸 一
(6459) 弁理士 栗 林 貢

手 続 補 正 書

昭和 47 年 7 月 10 日

特許庁長官 三宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示 昭和 47 年 特 許 願 第 45337 号

2. 発明の名称

ポリウレタンエラストマーとナイロンの接着法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地の 1

氏名 (527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4. 代理人

(〒100) 住所 東京都千代田区丸の内 3 の 2 の 3 富士ビル 510 号室

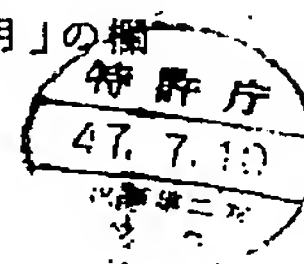
氏名 弁理士 岡 部 正 夫
(6444)

電話 (212) 8896 (代表) ~ 8898

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 別紙の通り

(1)



(1) 明細書第1頁第16行目の

「……，フィルム或は樟板等の…」を

「……，フィルム或は桹板等の…」に

訂正する。